

SURFACE TREATMENT OF GLASS SUBSTRATE

Publication number: JP2000203889

Publication date: 2000-07-25

Inventor: HIRAYAMA YOSHIO; KAWAGUCHI MASAO;
MORISANE TOSHITOMO; TOKUSHIMA TADAO

Applicant: YUNIPPU KK

Classification:

- International: B08B3/08; C03C23/00; G11B5/84; G11B23/50;
B08B3/08; C03C23/00; G11B5/84; G11B23/50; (IPC1-
7): C03C23/00; G11B5/84

- European: B08B3/08; G11B5/84B; G11B23/50D

Application number: JP19990005298 19990112

Priority number(s): JP19990005298 19990112

Also published as:

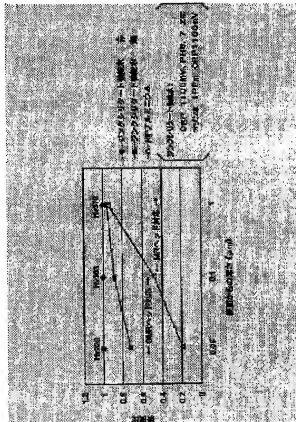
US8481445 (B)

Report a data error

Abstract of JP2000203889

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for surface treatment of glass substrate, modifying the surface of glass substrate so as to prevent the corrosion of glass substrate and to improve impact strength as final purposes.

SOLUTION: A glass substrate after an abrasion process is treated with functional water having a plus oxidation-reduction potential(ORP) for a fixed time in the final cleaning process. The glass substrate after the abrasion treatment is cleaned with functional water having -50 to -300 mV ORP and then with functional water having +300 to +1,200 mV ORP in the final cleaning process. ORP and the treatment time are differed depending upon abrasion conditions. The hardness of the surface of glass substrate is increased, corrosion-resistant performances and orientation of stuck film are improved by the treatment.



Data supplied from the [esp@cenet.com](http://www.esp@cenet.com) database - Worldwide

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チート* (参考)
C 0 3 C 23/00		C 0 3 C 23/00	A 4 G 0 5 9
G 1 1 B 5/84		G 1 1 B 5/84	A 5 D 1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-5296	(71) 出願人	598116288 株式会社 ユニップ 東京都杉並区萩程 5-1-15
(22) 出願日	平成11年1月12日 (1999.1.12)	(72) 発明者	平山 良夫 静岡県駿東郡長泉町東野200-77
		(72) 発明者	川口 正夫 東京都杉並区萩程 5-1-15
		(72) 発明者	森実 敏倫 東京都練馬区羽沢 2-26-12
		(72) 発明者	徳島 忠夫 神奈川県横浜市中区港北区太田町2021-3 番地
		(74) 代理人	100079201 弁理士 石井 光正

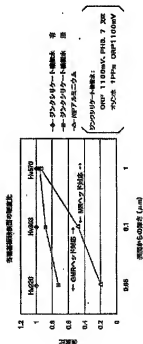
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス基板の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基板の腐食の防止及び耐衝撃強度の向上を最終的目的として、ガラス基板の表面を改質するためのガラス基板の表面処理方法を提供する。

【解決手段】 研磨工程を経た後のガラス基板を、最終洗浄工程において、ORPプラスの機能水で所定時間処理するようにした。研磨工程を経た後のガラス基板を、最終洗浄工程において、ORP-50ないし-300 mVの機能水で洗浄処理した後、ORPプラス300 mVないし1200 mVの機能水で処理するようにした。ORP及び処理時間は、研磨条件により異なる。上記処理により、ガラス基板表面の硬度が増し、耐食性能が向上し、付着膜の配向性が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】研磨工程を経たガラス基板を、最終洗浄工程において、酸化還元電位がプラスの機能水で所要時間処理することにより、ガラスの骨格を修復し、表面硬度を向上させ、耐食性能を改善することを特徴とするガラス基板の表面処理方法。

【請求項2】酸化還元電位が+300ないし+1200 mV、処理時間が1ないし10分であることを特徴とする請求項1に記載されたガラス基板の表面処理方法。

【請求項3】研磨工程を経たガラス基板を、最終洗浄工程において、酸化還元電位が-50ないし-300 mVの機能水で洗浄処理をした後、酸化還元電位が+300ないし+600 mVの機能水で1ないし2分間処理することを特徴とする磁気記録用ガラス基板の表面処理方法。

【請求項4】機能水は、酸素ガスをオゾン溶解膜を通じて水中に溶解して又は水素ガスを水素溶解膜を通じて水中に溶解して作られたものであることを特徴とする請求項1、2又は3に記載のガラス基板の表面処理方法。

【請求項5】機能水は、水の電気分解を利用して作られたものであることを特徴とする請求項1、2又は3に記載のガラス基板の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス基板の表面処理方法に関する。さらに詳しくは、コンピュータの記録媒体として使用されるHDD（ハードディスクドライブ）の磁気ディスク用ガラス基板又は液晶ディスプレイ等に使用される電子部品実装用ガラス基板、とくに、化学強化ガラス基板や結晶化ガラス基板の表面改質のための処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、磁気ディスク用基板として、表面をNi-Pメッキしたアルミ合金基板が広く用いられていたが、最近のHDDの高密度化に対応して、磁気ヘッドの低浮上化、耐衝撃性の向上のため、ガラス基板に対する要求が増えきている。

【0003】磁気ディスク用ガラス基板は、ディスクドライブの回転による遠心力、磁気ヘッドとの衝突による衝撃力に耐えるなどの特性が要求されることに伴い、通常のガラスと異なる機械的強度、及び高密度記録再生において十分なSN比を確保するための磁性膜の配向性が要求される。

【0004】上記機械的強度を向上させるため、ガラス基板として、所定の形状に加工した後、(a)ガラス成分のNaをイオン半径の大きなKに置換し、表面に大きな圧縮応力を与えて強度を増した化学強化ガラス、又は(b)ガラスマトリックス中に微細な結晶体を析出させ、その歪みにより強化させた結晶化ガラスが用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、化学強化ガラスは、アルカリイオン交換により強度を得るので、ガラス表面にアルカリが多いため、研磨工程中に表面がゲル化し易く、表面硬度も劣化し、真空中でその表面に磁性膜をスパッタ中に水分の放出が多く、磁性膜の配向性が下がるため、媒体のSN比が劣化する問題がある。また、ゲルが空気中の水分や炭酸ガスと反応して、腐食により磁気記録に影響を与える突起が生じる。これを防止するため、硫酸や硝酸で基板表面を洗浄し、アルカリを除去することも提案されている（特開平9-22525号公報）。この方法によれば、アルカリ成分は除去されるが、ガラスの骨格を修復する酸化力が足りないため、表面硬度の劣化が充分に回復せず、コロージョンが発生する。すなわち、研磨によりガラスの骨格であるSi-O結合が研磨液に含まれているアルカリ成分により破壊されるため、表面の硬度は向上しないし、研磨後に表面に付着される磁性膜（付着膜）の結晶配向性も向上しない。また、従来行われてきたガラス研磨後の脱アルカリ洗浄は、これだけでは腐食防止に不十分であった。このため、脱アルカリ洗浄の後に、ガラス表面にアルコキシド法によりシリコン酸化物をコートする方法も行われてきたが、充分に反応させるためには、600℃以上の加熱が必要であり、これは、酸化処理温度400～480℃を大幅に越すため、シリコン酸化物のガラス化が不完全となる問題がある。

【0006】ガラスの研磨は、一般に、アルカリを含まない結晶化ガラスでも、通常、アルカリ研磨液でガラスの骨格であるSi-O結合を切断しながら研磨するケミカル・メカニカル研磨法（CMP）により研磨されるため、表面の非晶質部分は強化ガラスと同様にゲル化し、付着膜の配向性が乱れると同時に、表面が荒かくなり、耐食性能及びヘッド衝撃強度が低下するという問題がある。

【0007】本発明は、上記化学強化ガラスや結晶化ガラスを磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として用いるときに問題となるガラス基板の腐食の防止及び耐衝撃強度の向上を最終目的として、ガラス基板の表面を改質し、その表面に付着される磁性膜の配向性を向上させるためのガラス基板の表面処理方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】従来、半導体の洗浄や液晶ガラスの洗浄には、イオン水、ガス導入機能水が用いられてきたが、その大部分は、酸化還元電位（以下、ORPという）がマイナスのアルカリ側で、付着粒子を除去することが目的であった。磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として必要な耐腐食性、硬度、結晶配向性の改善の目的でテストが行われた報告はない。本発明者らは、テストの結果、ORPの極性の違いと表面改質の

効果との間には、表1のような関係があることを見出し * [表1]
た。

*

表面改質の内容	有効なORPの極性
ごみ付着物の除去	有機物にはマイナス、金属にはプラスが有効
腐食防止	プラス
硬度の向上	プラス
結晶配向性の向上	プラス

【0009】本発明は、上記事実に着目して、標準作業工程としてORPマイナスで除去できるごみ等を除去した後、ORPプラスの作用を利用することにより、磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として優れた特性を有するガラス基板を得ることができることを確認した。

【0010】上記課題を解決するため、本発明方法は、研磨工程を経たガラス基板を、最終洗浄工程において、酸化還元電位がプラスの機能水で所要時間処理することにより、ガラスの特性を修復し、表面硬度を向上させて、耐食性能を改善することを特徴としている。研磨工程の後に、微粒子除去を必要とする場合は、酸化還元電位がマイナス又はプラスの機能水で洗浄処理をした後、上記酸化還元電位がプラスの機能水で処理すれば良い。微粒子除去を必要としない場合もある。

【0011】酸化還元電位は+300ないし+1200 mV、処理時間は1ないし10分間であることが望ましい。この処理により、ガラス基板の表面の硬度が向上して耐腐蝕性が向上し、付着物の配向性が向上する。この範囲では、改質が増進される。

【0012】研磨工程を経たガラス基板を、最終洗浄工程において、酸化還元電位が-50ないし-300 mVの機能水で洗浄処理をした後、酸化還元電位が+300ないし+600 mVの機能水で1ないし2分間処理することを特徴としている。洗浄処理において、有機物の微粒子が除去されるので、ガラス表面が平滑になり、改質処理における硬化、付着物の配向性が一層向上する。

【0013】機能水は、酸素ガスをオゾン溶解膜を通じて水中に溶解して又は水素ガスを水素溶解膜を通じて水中に溶解して作られたものを用いることができる。酸素ガス又は水素ガスを導入した機能水は、電解イオン水と同じ作用を行うが、電解イオン水よりも製造コストが安く、経済的、工業的である。

【0014】機能水は、水の電気分解を利用して作られたものを用いることもできる。コストは酸素ガス又は水素ガス導入機能水よりも高いが、ORP、pHが同じなら、作用は同じであるので、代用することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明によるガラス基板の表面処理方法は、研磨工程を経た後の最終洗浄工程において、擦磨、次の(イ)の洗浄工程と(ロ)の改質工程を含む。すなわち、まず、(イ)ORPがマイナス又はプラ

スの機能水を用いてガラス基板を洗浄処理し、基板に付着するごみ(微粒子)を除去する。ORPがマイナスの機能水による洗浄により、ガラス表面に付着している有機物の微粒子が除去される。ORPがプラスの機能水による洗浄により、主として金属系の微粒子が除去される。通常、この洗浄の後、純水を用いて機能水を洗い流す。ただし、研磨工程において微粒子の付着が見られない場合は、(イ)の工程は不要である。すなわち、ガラスは通常、水中では負に帯電して微粒子を電気的に吸着しているが、ごみと基板が同電位の場合は、反発してごみが剥がれ落ちる。有機物微粒子除去に用いられる機能水のORPは、-300 mV以上が有効範囲である。これ未満であると、アルカリ度が強く、ガラス格の破壊が過大になるからである。好適な範囲は、ガラス基板の研磨条件、すなわち、研磨剤の種類や研磨時間(浸漬時間)等により異なる。図8は、研磨条件と表面粗さの違いを示す。同図は、pH6〜4で浸漬時間1〜3分間の範囲が好適であること、pH8になると、表面が勢い粗くなることを示す。次に、(ロ)ORPプラスの機能水を用いて基板を処理して、ガラス表面よりアルカリ成分、とくにNaを除去する。これと同時に、機能水の酸化力によりケル化したSi-O結合を回復させる。通常、この後、純水を用いて洗浄し、乾燥する。これにより、研磨工程において劣化した基板の表面硬度が修復される。換言すると、研磨工程による基板の表面硬度の劣化が治療される。このガラス表面の改質のための処理において用いられる機能水のORPは、+300ないし+1200 mVが有効範囲である。好適な範囲は+300ないし+600 mVである。1200 mVを超えると、酸性が強く、ガラス表面が荒れてくるからである。好適な範囲は、ガラス基板の研磨条件、すなわち、研磨剤の種類や研磨時間等により異なる。図9は、研磨条件と表面から100 nmにおける硬さの違いを示す。同図は、SiO₂で研磨する場合は、機能水がpH5、1分間浸漬が、また、Ceを用いる場合は、pH8、3分間浸漬が好適であることを示す。機能水には、必要に応じて、塩化アンモニウムなどの電解質を加えてpH調整、H⁺イオン量の調整をして、Na量の除去効率を増し、その作用効果を向上させることができることは、自明のことである。

【0016】次に、本発明の実施例を説明する。

[実施例1]

*するイオン強化型強化ガラスである。

(1) ガラス基板

[表2]

本実施例で用いたガラス基板は、表2に示した成分を有*

用いたガラス基板：イオン強化型強化ガラス

ガラス基板の成分：	SiO ₂	62.0	wt%
	Al ₂ O ₃	3.0	
	B ₂ O ₃	1.0	
	Na ₂ O	9.0	
	K ₂ O	9.0	
	MgO	3.0	
	ZnO	12.0	
	TiO ₂	0.6	
	As ₂ O ₃	0.2	
	Sb ₂ O ₃	0.2	

(2) 強化処理

※①機能水処理による表面粗度の改良

上記イオン強化型強化ガラスを、次の条件の元で強化処理した。

加熱温度： 450℃

加熱時間： 6.5時間

強化深さ： 50μm

(3) 最終研磨工程

強化処理を経た上記ガラス基板を、pH10のコロイドルシリカを研磨材として用いて、最終研磨工程を行った。

最終研磨工程を経たガラス基板に対して、下記の表3に示す各種条件の元で、機能水を用いた洗浄処理により付着微粒子を除去し、純水で機能水を洗い流して、表面粗度の改良を行った。機能水製造装置の電極室に加えた添加剤は、ORP+側にはHcl、ORP-側にはNH₄OHを用いた。但し、pH8、ORP-400mVの場合は、何も加えない。空気中のCO₂ガス等によりpH8になる。

[表3]

(4) 機能水を用いた処理(最終洗浄工程)及び効果 ※

ORP (mV)	pH	処理時間
-370	9	1分
+400	6	"
+560	5	"
+680	4	"
+830	3	"
+1140	2	"

この表面粗度の改良のための機能水処理の結果は、図1に示すとおりである。表面粗度測定には、測定器「Tarisep」(商標)を用いた。上記ORPの範囲のいずれにおいても、処理なしの場合に比し、最大平均粗度が5~7オングストロームと、極めて優良な値を示している。

②機能水処理によるアルカリ成分の除去

上記機能水処理による表面粗度の改良工程に続き、ORP800mV、pH4.5の機能水を用いて、1分間浸漬処理し、純水で洗浄した後、乾燥した。アルカリ成分の測定には、表面分析器「ESCA」(アルバックファイ社製)を用いた。図2にその測定結果を示す。図2には、比較のため、機能水処理をしないガラス基板の測定値も併せて示してある。図2から明らかなように、処理

後のNa、Kの表面濃度が下がっている。

③機能水処理による表面硬度の改善

上記機能水処理によるアルカリ成分除去工程と同時に、上記機能水を用い、同時間浸漬処理して、表面硬度の改善を行った。図3は、機能水処理の有無と基板の表面からの深さと硬度比との関係を示す。硬度比は、押込み法により測定した。図3は、ガラス基板(ジシシリケート)に機能水処理を行った場合の硬度を、同ガラス基板に機能水処理を行なわなかった場合の硬度及びNi-Pアルミ合金基板の硬度と対比的に示している。図3から分かるように、機能水処理により、研磨工程において生じた硬度の劣化が修復されている。表面から1μm以上内部では、ほぼバルク硬度となっており、本実験の場合は、研磨工程によりガラスのゲル化が1μm程度であること

を示している。HDDにおけるトラック幅、浮上量の減少に伴い、媒体の表面強度が一層重要になってきている。GMRヘッドに要求される衝撃強度に耐えるには、最表面強度が重要である。この観点からも、機能水処理が有効であることが判る。

④機能水処理による磁性膜の配向性の向上

上記②及び③の工程を経たガラス基板に対して、ORP 500 mV、pH5の機能水を用いて、1分間浸漬処理した。この処理により、強化処理及び研磨によりゲル化したガラスの骨格Si-Oの結合状態が、水の酸化力により回復し、安定なSi-O₂に近付くため、付着膜の配向性を示す $\Delta\theta 50$ が小さくなり、結晶が揃う。すなわち、ガラスの骨格は、Si-O₂がゲル化すると、結合エネルギーが大きくなり、Si-O₂が結晶化すると、結合エネルギーが小さくなって、安定なSi-O₂となる。図4は、機能水処理によるガラス（ジंकシリケートガラス）の結合エネルギーの変化と $\Delta\theta 50$ との関係を示すグラフである。図4（a）（b）（c）のそれぞれの縦軸は光電子カウント数、横軸は結合エネルギーである。同図（a）は強化処理なし、機能水処理なしの基板の例を示し、K-Naイオン交換処理がないため、結合エネルギーの波が乱れない。（b）は強化処理あり、機能水処理なしの例。（c）は強化処理ありで機能水処理をした場合の例である。（b）は（a）よりも高エネルギー側に、（c）は（b）よりも低エネルギー側にシフトしていることが、認められる。すなわち、強化処理により乱されたSi-O骨格が機能水処理により修復され、磁性膜の配向性 $\Delta\theta 50$ が小さくなり、結晶配向が明らかに向上される。

⑤耐腐食性

通常の酸処理による基板（比較例1）と本発明の処理方法によるガラス基板との放置腐食テストの結果を、図5及び図6の図面代用AFM（原子間力顕微鏡）写真で示す。図5から、通常の処理では、製造後1ヶ月で腐食が見られたが、本発明方法によるものは、図8に示すように、8ヶ月後も、腐食は見られなかった。なお、図5、6のスケールはX（高さ）がそれぞれ20 μm 、5 μm である。図8では拡大しても腐食が見当たらないことを意味している。

⑥水分放出量の測定

本発明方法により、ORPが+450 mVの機能水を用いて1分間処理したガラス基板と、従来の通常の酸処理によるガラス基板（比較例2）とについて、真空中加熱（真空度 10^{-5} Torr内、温度上昇 $10^{\circ}\text{C}/1$ 分の

割合で赤外線加熱）による水分放出量を測定した。測定結果を、図7に示す。なお、比較例2では、59、6℃より59、8℃までの発生水量で、H₂O分子量が 1.86×10^{11} 個/ cm^2 であったのに対し、本発明方法によるものは、58、9℃より60.1、2℃までの発生水量で、H₂O分子量が 1.2×10^{11} であった。このように、本発明方法によるものの方が水分放出量が少なかった。その理由は、脱アルカリ処理の結果は、いずれの基板と同じであると思われるが、本発明方法によるものは、ゲル化を修正する酸化力により、ガラス骨格が補修されて、水分吸着力が低いからであると思われる。

【0017】

【発明の効果】上述のように、請求項1の本発明方法によれば、ガラス基板の表面の硬度が向上するとともに、その表面に付着される膜の配向性が向上する。従って、磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として必要なガラス基板の腐食の防止及び耐衝撃強度の向上という最終的目的が達成される。

【0018】請求項3の発明によれば、機能水による洗浄処理により、ガラス基板表面の微粒子が除去されてガラス基板の表面の平滑性が向上するので、その後の機能水による改質処理により硬化がさらに進行し、耐腐食性、耐衝撃強度及び付着膜の配向性が一層向上する。

【0019】請求項4の発明によれば、電解イオン水よりも安価で工業性に優れた媒質を用いて、基板表面の改質を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ガラス基板を機能水で処理した場合の表面粗度の変化を示すグラフ。

【図2】機能水処理の有無と表面硬度と表面からの深さの関係を示すグラフ。

【図3】各種基板の最表面の硬度比を示すグラフ。

【図4】機能水処理の有無とガラスの結合エネルギー変化 $\Delta\theta 50$ との関係を示すグラフ。

【図5】機能水処理をしないガラス基板（比較例1）の腐食テストの結果を示すグラフ。

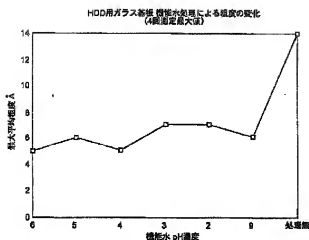
【図6】本願発明方法を適用された基板の腐食テストの結果を示すグラフ。

【図7】完成基板からの水分放出量テストの結果を示すグラフ。

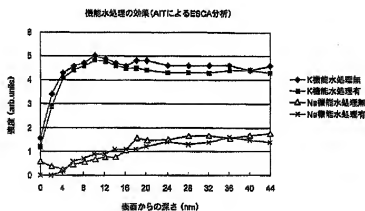
【図8】研磨条件の違いと表面処理による表面粗さの違いを示すグラフ。

【図9】研磨条件の違いと表面から100 nmにおける硬さの違いを示すグラフ。

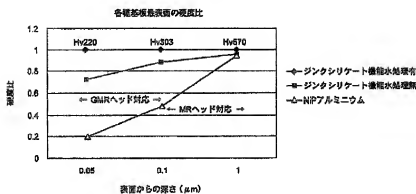
【図1】



【図2】



【図3】

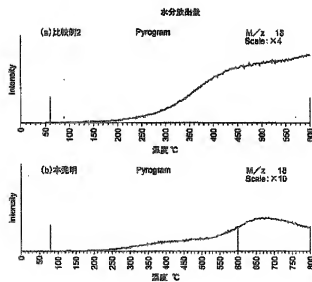


【図6】

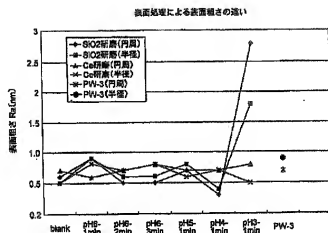
シンクシリケート：機械水処理6ヶ月後の表面（AFM観察）



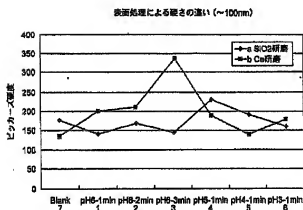
【図7】



【図8】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成11年3月19日(1999. 3. 1

9)

【手続補正1】

【補正対象審判名】図面

【補正対象項目名】図5

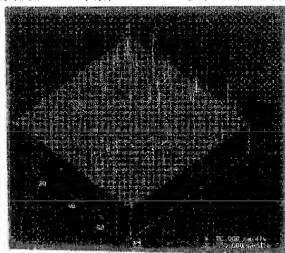
【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】

図面代用写真 (カラー)

1ヶ月保管後のN-5表面のAFM観察写真 (促進腐食前)



比較例 1

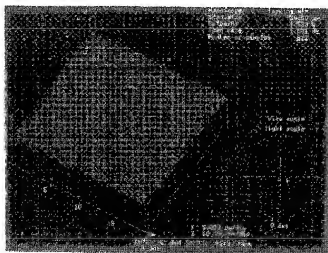
【手続補正2】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図6

* 【補正方法】変更
 【補正内容】

* 【図6】

図面代用写真 (カラー)

ジंकシリケート：模擬水処理6ヶ月後の表面 (AFM観察)



【手続補正書】
 【提出日】平成11年12月9日 (1999. 12. 9)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0016
 【補正方法】変更

【補正内容】
 【0016】次に、本発明の実施例を説明する。
 【実施例1】
 (1) ガラス基板
 本実施例で用いたガラス基板は、表2に示した成分を有するイオン強化型強化ガラスである。

【表2】

用いたガラス基板：イオン強化型強化ガラス

ガラス基板の成分：SiO ₂		62.0 wt%
Al ₂ O ₃	3.0	
B ₂ O ₃	1.0	
Na ₂ O	9.0	
K ₂ O	9.0	
MgO	3.0	
ZnO	12.0	
TiO ₂	0.6	
As ₂ O ₃	0.2	
Sb ₂ O ₃	0.2	

(2) 強化処理

上記イオン強化型強化ガラスを、次の条件の元で強化処理した。

加熱温度： 450℃
 加熱時間： 6.5時間
 強化深さ： 50μm

(3) 最終研磨工程

強化処理を経た上記ガラス基板を、pH10のコロイダルシリカを研磨材として用いて、最終研磨工程を行った。

(4) 機能水を用いた処理（最終洗浄工程）及び効果 *

ORP (mV)	pH	処理時間
- 370	9	1分
+ 400	6	"
+ 560	5	"
+ 680	4	"
+ 830	3	"
+ 1140	2	"

この表面程度の改良のための機能水処理の結果は、図1に示すとおりである。表面程度測定には、測定器「Tarristep」(商標)を用いた。上記ORPの範囲のいずれにおいても、処理なしの場合に比し、最大平均粗度が5~7オングストロームと、極めて優良な値を示している。

②機能水処理によるアルカリ成分の除去

上記機能水処理による表面程度の改良工程に続き、ORP800mV、pH4.5の機能水を用いて、1分間浸漬処理し、純水で洗浄した後、乾燥した。アルカリ成分の測定には、表面分析器「ESCA」(アルバックファイ社製)を用いた。図2にその測定結果を示す。図2には、比較のため、機能水処理をしないガラス基板の測定値も併せて示してある。図2から明らかなように、処理後のNa、Kの表面濃度が下がっている。

③機能水処理による表面硬度の改善

* ④機能水処理による表面程度の改良

最終研磨工程を経たガラス基板に対して、下記の表3に示す各種条件の元で、機能水を用いた洗浄処理により付着微粒子を除去し、純水で機能水を洗い流して、表面程度の改良を行った。機能水製造装置の電極室に加えた添加剤は、ORP+側にはH₂O₂、ORP-側にはNH₃、OHを用いた。但し、pH8、ORP-400mVの場合は、何も加えない。空気中のCO₂、ガス等によりpH6になる。

【表3】

上記機能水処理によるアルカリ成分除去工程と同時に、上記機能水を用い、同時間浸漬処理して、表面硬度の改善を行った。図3は、機能水処理の有無と基板の表面からの深さと硬度との関係を示す。硬度比は、押込み法により測定した。図3は、ガラス基板(ジンクシリケート)に機能水処理を行った場合の硬度を、同ガラス基板に機能水処理を行わない場合の硬度及びNi-IPアルミ合金基板の硬度と対比的に示している。図3から分かるように、機能水処理により、研磨工程において生じた硬度の劣化が修復されている。表面から1μm以上内部では、ほぼバルク硬度となっており、本実験の場合は、研磨工程によりガラスのゲル化が1μm程度であることを示している。HDDにおけるトラック幅、浮上量の減少に伴い、媒体の表面強度が一層重要になってきている。GMRヘッドに要求される衝撃強度に耐えるには、最表面強度が重要である。この観点からも、機能水処理

が有効であることが判る。

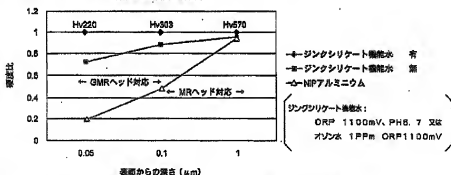
④機能水処理による磁性膜の配向性の向上

上記の及び③の工程を経たガラス基板に対して、ORP 500mV、pH5の機能水を用いて、1分間浸漬処理した。この処理により、強化処理及び研磨によりゲル化したガラスの骨格Si-Oの結合状態が、水の酸力により回復し、安定なSiO₂に近付くため、付着膜の配向性を示す $\Delta\theta 50$ が小さくなり、結晶が揃う。すなわち、ガラスの骨格は、SiO₂がゲル化すると、結合エネルギーが大きくなり、SiO₂が結晶化すると、結合エネルギーが小さくなって、安定なSiO₂となる。図4は、機能水処理によるガラス（ジシシリケートガラス）の結合エネルギーの変化と $\Delta\theta 50$ との関係を示すグラフである。図4（a）（b）（c）のそれぞれの縦軸は光電子カウンタ数、横軸は結合エネルギーである。同図（a）は強化処理なし、機能水処理なしの基板の例を示し、K-Naイオン交換処理がないため、結合エネルギーの波が乱れない。（b）は強化処理あり、機能水処理なしの例、（c）は強化処理ありで機能水処理をした場合の例である。（b）は（a）よりも高エネルギー側に、（c）は（b）よりも低エネルギー側にシフトしていることが、認められる。すなわち、強化処理により乱されたSi-O骨格が機能水処理により修復され、磁性膜の配向性 $\Delta\theta 50$ が小さくなり、結晶配向が明らかに向上される。

⑤耐腐食性

通常の酸処理による基板（比較例1）と本発明の処理方法によるガラス基板との放置腐食テストの結果を、図5＊

各種差熱顕微鏡の観度比



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

＊及び図8の図面代用AFM（原子間力顕微鏡）写真で示す。図5から、通常処理では、製造後1ヶ月で腐食が見られたが、本発明方法によるものは、図6に示すように、6ヶ月後も、腐食は見られなかった。なお、図5、6のスケールXは測定領域、Z軸は高さである。図8では拡大しても腐食が見当たらないことを意味している。

⑥水分放出量の測定

本発明方法により、ORPが+450mVの機能水を用いて1分間処理したガラス基板と、従来の通常酸処理によるガラス基板（比較例2）とについて、真空中加熱（真空度 10^{-4} Torr内で、温度上昇 $10^{\circ}\text{C}/1$ 分の割合で赤外線加熱）による水分放出量を測定した。測定結果を、図7に示す。なお、比較例2では、 59.8°C より 59.9°C までの発生水量で、H₂O分子量が 1.86×10^{16} 個/cm²であったのに対し、本発明方法によるものは、 58.9°C より $60.1.2^{\circ}\text{C}$ までの発生水量で、H₂O分子量が 1.21×10^{17} であった。このように、本発明方法によるものの方が水分放出量が少なかった。その理由は、脱アルカリ処理の結果は、いずれの基板も同じであると思われるが、本発明方法によるものは、ゲル化を修正する酸力により、ガラス骨格が補修されて、水分吸着力が低いからであると思われる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

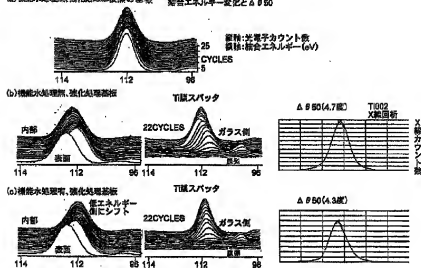
【図3】

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

(a) 機能水処理用、強化処理用装置の基板 機能水処理によるシリケートガラスの結合エネルギー変化と $\Delta \#50$



【手続補正 4】

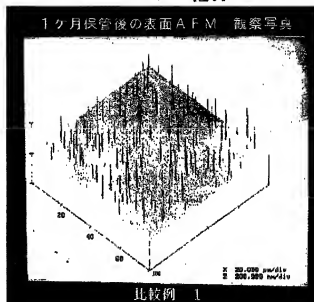
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 5

* 【補正方法】変更

【補正内容】

* 【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G059 AA08 AC18

5D112 AA02 AA24 BA03 GA08 GA28

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第1区分
 【発行日】平成13年11月13日(2001. 11. 13)

【公開番号】特開2000-203889(P2000-203889A)
 【公開日】平成12年7月25日(2000. 7. 25)
 【年号】公開特許公報12-2039
 【出願番号】特願平11-5296
 【国際特許分類第7版】

C03C 23/00
 G11B 5/84

【F1】

C03C 23/00 A
 G11B 5/84 A

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月19日(2001. 3. 19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明】 明細書

【発明の名称】 ガラス基板の表面処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の形状に加工されたガラス基板を、洗浄工程において、酸化還元電位がプラスの機能水で所定時間処理することにより、ガラスの骨格を修復し、表面硬度を向上させて、耐食性を改善することを特徴とするガラス基板の表面処理方法。

【請求項2】 請求項1に記載のガラス基板の表面処理方法において、前記酸化還元電位がプラスの機能水は、酸素ガスをオゾン溶解膜を通じて水中に溶解して作られたものであることを特徴とするガラス基板の表面処理方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載されたガラス基板の表面処理方法において、酸化還元電位が+300ないし+1200mV、処理時間が1ないし10分であることを特徴とするガラス基板の表面処理方法。

【請求項4】 所定の形状に加工されたガラス基板を、洗浄工程において、次の(イ) (ロ) (ハ) の処理を行うことを特徴とするガラス基板の表面処理方法。

(イ) 酸化還元電位がマイナス又はプラスの機能水を用いてガラス基板を洗浄し、前記ガラス基板に付着する微粒子を除去する洗浄処理。

(ロ) 酸化還元電位がプラスの機能水を用いて、ガラス基板の表面からアルカリ成分を除去すると同時にガラスの骨格を修復する改質処理。

(ハ) 純水を用いて洗浄し、乾燥する処理。

【請求項5】 請求項4に記載のガラス基板の表面処理方法において、洗浄処理を酸化還元電位が-50ないし-300mVの機能水で行い、改質処理を酸化還元電位が+300ないし+600mVの機能水で所定時間行うことを特徴とするガラス基板の表面処理方法。

【請求項6】 酸化還元電位がプラスの機能水は、酸素ガスをオゾン溶解膜を通じて水中に溶解して作られたものであり、酸化還元電位がマイナスの機能水は、水素ガスを水素溶解膜を通じて水中に溶解して作られたものであることを特徴とする請求項4又は5に記載のガラス基板の表面処理方法。

【請求項7】 酸化還元電位がマイナス又はプラスの機能水は、水の電気分解を利用して作られたものであることを特徴とする請求項4又は5に記載のガラス基板の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガラス基板の表面処理方法に関する。さらに詳しくは、コンピュータの記録媒体として使用されるHDD(ハードディスクドライバ)の磁気ディスク用ガラス基板又は液晶ディスプレイ等に使用される電子部品実装用ガラス基板、とくに、化学強化ガラス基板や結晶化ガラス基板の表面改質のための処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、磁気ディスク用基板として、表面をNi-Pメッキしたアルミ合金基板が広く用いられてきたが、最近のHDDの高密度化に対応して、磁気ヘッドの低浮上化、耐衝撃性の向上のため、ガラス基板に対する要求が増えてきている。

【0003】 磁気ディスク用ガラス基板は、ディスクドライバの回転による遠心力、磁気ヘッドとの衝突による衝撃力に耐えるなどの特性が要求されることに伴い、通常のガラスと異なる機械的強度、及び高密度記録再生に

において十分なSN比を確保するための磁性膜の配向性が要求される。

〔0004〕上記機械的強度を向上させるため、ガラス基板として所定の形状に加工した後、(a)ガラス成分のNaをイオン半径の大きなKに置換し、表面に大きな圧縮応力を与えて強度を増した化学強化ガラス、又は(b)ガラスマトリックス中に微細な結晶体を析出させ、その歪みにより強化させた結晶化ガラスが用いられている。

〔0005〕

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、化学強化ガラスは、アルカリイオン交換により強度を得るので、ガラス表面にアルカリが多いため、研磨工程に表面がゲル化し易く、表面硬度も劣化し、真空中でその表面に磁性膜をスパッタ中に水分の放出が多く、磁性膜の配向性が下がるため、媒体のSN比が劣化する問題がある。また、ゲルが空気中の水分や炭酸ガスと反応して、腐食によりヘッドクラッシュ等の磁気記録に影響を与える突起が生じる。これを防止するため、硫酸や酢酸で基板表面を洗浄し、アルカリを除去することも提案されている(特開平9-22525号公報)。この方法によれば、アルカリ成分は除去されるが、ガラスの骨格を修復する酸化力が足りないため、表面硬度の劣化が充分に回復せず、コーロジョンが発生する。すなわち、研磨によりガラス表面の骨格であるSi-O結合が研磨液等に含まれているアルカリ成分により破壊されるため、表面の硬度は向上しないし、腐食を生じるので、研磨後に表面に付着される磁性膜(付着膜)の結晶配向性も向上しない。従来行われてきたガラス研磨後の脱アルカリ洗浄は、これだけでは腐食防止に不十分であった。このため、脱アルカリ洗浄の後に、ガラス表面にアルコキシド法によりシリコン酸化物をコートする方法も行われてき*

*だが、充分に反応させるためには、600℃以上の加熱が必要であり、これは、強化処理温度400~480℃を大幅に越すため、シリコン酸化物のガラス化が不完全となる問題がある。

〔0006〕通常、ガラスの研磨加工は、アルカリ研磨液でガラスの骨格であるSi-O結合を切断しながら研磨するケミカル・メカニカル研磨加工法(CMP)により研磨されるため、研磨加工終了後の表面にはゲル層が残る。このゲル層は付着膜の配向性を乱すと同時に表面を柔らかくして、耐食性能及びヘッド衝撃強度を低下させるという問題がある。アルカリを含まない結晶化ガラスでも、強化ガラスの場合と同様である。

〔0007〕本発明は、上記化学強化ガラスや結晶化ガラスを磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として用いるときに問題となるガラス基板の腐食の防止及び表面強度の向上を目的として、ガラス基板の表面を改質し、その表面に付着される磁性膜の配向性を向上させるためのガラス基板の表面処理方法を提供することを課題とする。

〔0008〕

【課題を解決するための手段】従来、半導体の洗浄や液晶ガラスの洗浄には、イオン水、ガス導入機能水が用いられてきたが、その大部分は、酸/還元電位(以下、ORPという)がマイナスのアルカリ側で、付着粒子を除去することが目的であった。磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として必要な耐腐食性、硬度、結晶配向性の改善の目的でテストが行われた報告はない。本発明者らは、テストの結果、ORPの極性の違いと表面改質の効果との間には、従来知られていた付着物除去作用以外に、表1のような関係があることを見出した。

【表1】

表面改質の内容	有効なORPの極性
ごみ付着物の除去	有機物にはマイナス、金属にはプラスが有効
腐食防止	プラス
硬度の向上	プラス
結晶配向性の向上	プラス

〔0009〕本発明は、上記事実に着目して、標準作業工程としてORPマイナスで除去できるごみ等を除去した後、ORPプラスの作用を利用することにより、磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として優れた特性を有するガラス基板を得ることができるとを鑑別した。

〔0010〕上記課題を解決するため、本発明方法は、所定の形状に加工されたガラス基板を、洗浄工程においてORPがプラスの機能水で所要時間処理することによ

り、ガラスの骨格を修復し、表面硬度を向上させて、耐食性を改善することを特徴としている。研磨加工において所定の形状に加工されたガラス基板を、洗浄工程において、酸/還元電位がプラスの機能水で所要時間処理すると、ガラス基板の表面よりアルカリ成分、とくにNaが除去され、これと同時に、機能水の酸化力によりゲル化したSi-O結合が回復され、劣化した基板表面の硬度が修復される。

【0011】ORPは+300ないし+1200mV、処理時間は1ないし10分間であることが望ましい。この処理により、ガラス基板の表面の硬度が向上して耐腐蝕性が向上し、付着膜の配向性が向上する。このORP及び処理時間の範囲では、改質が増進される。

【0012】請求項4の発明によるガラス基板の表面処理方法は、所定の形状に加工されたガラス基板を、洗浄工程において、(イ)ORPがマイナス又はプラスの機能水を用いてガラス基板を洗浄し、前記ガラス基板に付着する微粒子を除去する洗浄処理と、(ロ)ORPがプラスの機能水を用いて、ガラス基板の表面からアルカリ成分を除去すると同時にガラスの骨格を修復する改質処理と、(ハ)純水を用いて洗浄し、乾燥する処理を行うことを特徴としている。この方法は、研磨工程の後に、微粒子除去を必要する場合に有効である。洗浄処理において、有機物の微粒子が除去されるので、ガラス表面が平滑になり、改質処理における硬化、付着膜の配向性が一層向上する。前記洗浄処理はORPが-50ないし-300mVの機能水で行ない、前記改質処理はORPが+300ないし+600mVの機能水で1ないし2分間行うことが望ましい。

【0013】ORPがプラスの機能水は、酸素ガスをオゾン溶解膜を通じて水中に溶解して作られたものを、ORPがマイナスの機能水は、水素ガスを水素溶解膜を通じて水中に溶解して作られたものを用いることができる。酸素ガス又は水素ガスを導入した機能水は、電解イオン水と同じ作用を行うが、電解イオン水よりも製造コストが安く、経済的、工業的である。

【0014】機能水は、水の電気分解を利用して作られたものを用いることもできる。コストは酸素ガス又は水素ガス導入機能水よりも高いが、ORP、pHが同じなら、作用はほぼ同じであるので、代用することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明によるガラス基板の表面処理方法は、研磨加工工程を経た後の洗浄工程において、粗磨、次の(イ)の洗浄処理と(ロ)の改質処理を含む。すなわち、まず、(イ)ORPがマイナス又はプラスの機能水を用いてガラス基板を洗浄し、基板に付着するごみ(微粒子)を除去する。ORPがマイナスの機能水による洗浄により、ガラス表面に付着している有機物の微粒子が除去される。ORPがプラスの機能水による*

*洗浄により、主として金属系の微粒子が除去される。通常、この洗浄の後、純水を用いて機能水を洗い流す。ただし、研磨工程において微粒子の付着が見られない場合は、(イ)の工程は不要である。すなわち、ガラスは通常、水中では負に帯電して微粒子を電気的に吸着しているが、ごみと基板を同電位にすれば、電気的に反発してごみが剥がれ落ちる。有機物微粒子除去に用いられる機能水のORPは、-300mV以上が有効範囲である。これ未満であると、アルカリ度が強く、ガラス骨格の破壊が過大になるからである。好適な範囲は、ガラス基板の研磨条件、すなわち、研磨剤の種類や研磨時間(浸漬時間)等により異なる。図8は、研磨条件と表面粗さの違いを示す。同図は、pH8~4で浸漬時間1~3分間の範囲が好適であること、pH3になると、表面が滑り粗くなることを示す。次に、(ロ)ORPプラスの機能水を用いて基板を処理して、ガラス表面よりアルカリ成分、とくにNaを除去する。これと同時に、機能水の酸化力によりゲル化したSi-O結合を回復させる。通常、この後、純水を用いて洗浄し、乾燥する。これにより、研磨工程において劣化した基板の表面硬度が修復される。換言すると、研磨工程による基板表面のゲル層による劣化が治癒される。このガラス表面の改質処理において用いられる機能水のORPは、+300ないし+1200mVが有効範囲である。好適な範囲は+300ないし+600mVである。1200mVを越えると、酸性が強く、ガラス表面が荒れてくるからである。好適な範囲は、ガラス基板の研磨条件、すなわち、研磨剤の種類や研磨時間等により異なる。図9は、研磨条件と表面から100nmにおける硬さの違いを示す。同図は、SiO₂で研磨する場合は、機能水がpH5、1分間浸漬が、また、Ceを用いる場合は、pH8、3分間浸漬が好適であることを示す。機能水には、必要に応じて、塩化アンモニウムなどの電解質を加えてpH調整、H⁺イオン量の調整をして、Na量の除去効率を増し、その作用効果を向上させることができることは、自明のことである。

【0016】次に、本発明の実施例を説明する。

【実施例1】

(1)ガラス基板

本実施例で用いたガラス基板は、表2に示した成分を有するイオン強化型強化ガラスである。

【表2】用いたガラス基板：イオン強化型強化ガラス

ガラス基板の成分：SiO ₂	62.0	wt%
Al ₂ O ₃	3.0	
B ₂ O ₃	1.0	
Na ₂ O	9.0	
K ₂ O	9.0	
MgO	3.0	
ZnO	12.0	
TiO ₂	0.8	

As₂O₃ 0.2
Sb₂O₃ 0.2

(2) 強化処理

上記イオン強化型強化ガラスを、次の条件の元で強化処理した。

加熱温度: 450℃
加熱時間: 8.5時間
強化深さ: 50μm

(3) 最終研磨工程

強化処理を経た上記ガラス基板を、pH10のコロイダルシリカを研磨材として用いて、最終研磨工程を行った。

(4) 機能水を用いた処理及び効果

*

* ④機能水処理による表面粗度の改良

最終研磨工程を経たガラス基板に対して、下記の表3に示す各種条件の元で、機能水を用いた洗浄処理により付着微粒子を除去し、純水で機能水を洗い流して、表面粗度の改良を行った。機能水製造装置の電極室に加えた添加剤は、ORP+側にはHcl、ORP-側にはNH₄OHを用いた。但し、pH8、ORP-400mVの場合は、何も加えない。空気中のCO₂ガス等によりpH6になる。

〔表3〕

ORP (mV)	pH	処理時間
- 370	9	1分
+ 400	6	"
+ 560	5	"
+ 680	4	"
+ 830	3	"
+ 1140	2	"

この表面粗度の改良のための機能水処理の結果は、図1に示すとおりである。表面粗度測定には、測定器「Tastep」(商標)を用いた。上記ORPの範囲のいずれにおいても、処理なしの場合に比し、最大平均粗度が5~7オングストロームと、極めて優良な値を示している。

④機能水処理によるアルカリ成分の除去

上記機能水処理による表面粗度の改良に続き、ORP800mV、pH4.5の機能水を用いて、1分間浸漬処理し、純水で洗浄した後、乾燥した。アルカリ成分の測定には、表面分析器「ESCA」(アルバックファイ社製)を用いた。図2にその測定結果を示す。図2には、比較のため、機能水処理をしないガラス基板の測定値も併せて示してある。図2から明らかなように、処理後のNa、Kの表面濃度が下がっている。

④機能水処理による表面硬度の改善

上記機能水処理によるアルカリ成分除去と同時に、上記機能水を用い、同時間浸漬処理して、表面硬度の改善を行った。図3は、機能水処理の有無と基板の表面からの深さと硬度比との関係を示す。硬度比は、押込み法により測定した。図3は、ガラス基板(シンクシリケート)に機能水処理を行った場合の硬度を、同ガラス基板に機能水処理を行なわない場合の硬度及びNi-Pアルミ合

金基板の硬度と対比的に示している。図3から分かるように、機能水処理により、研磨工程において生じた硬度の劣化が修復されている。表面から1μm以上内部では、ほぼバルク硬度となっており、本実験の場合は、研磨工程によりガラスのゲル層が1μm程度であることを示している。HDDにおけるトラック幅、浮上量の減少に伴い、媒体の表面強度が一層重要になってきている。GMRヘッドに要求される衝撃強度に耐えるには、最表面強度が重要である。この観点からも、機能水処理が有効であることが判る。

④機能水処理による磁性膜の配向性の向上

上記の及び④の処理を経たガラス基板に対して、ORP500mV、pH5の機能水を用いて、1分間浸漬処理した。この処理により、強化処理及び研磨によりゲル化したガラスの骨格Si-Oの結合状態が、水の酸力により回復し、安定なSiO₂に近づくため、付着膜の配向性を示すΔθ50が小さくなり、結晶が揃う。すなわち、ガラスの骨格は、SiO₂がゲル化する、結合エネルギーが大きくなり、SiO₂が結晶化すると、結合エネルギーが小さくなって、安定なSiO₂となる。図4は、機能水処理によるガラス(シンクシリケートガラス)の結合エネルギーの変化とΔθ50との関係を示すグラフである。図4(a)(b)(c)のそれぞれの縦

軸は光電子カウント数、横軸は結合エネルギーである。同図(a)は強化処理なし、機能水処理なしの基板の例を示し、K-Naイオン交換処理がないため、結合エネルギーの波が折れない。(b)は強化処理あり、機能水処理なしの例、(c)は強化処理ありで機能水処理をした場合の例である。(b)は(a)よりも高エネルギー側に、(c)は(b)よりも低エネルギー側にシフトしていることが、認められる。すなわち、強化処理により乱されたSi-O骨格が機能水処理により修復され、磁性膜の配向性 $\Delta\theta$ が小さくなり、結晶配向が明らかに向上される。

⑤耐腐食性

通常の酸処理による基板(比較例1)と本発明の処理方法によるガラス基板との放置腐食テストの結果を、図5及び図6の断面用AFM(原子間力顕微鏡)写真で示す。図5から、通常処理では、製造後1ヶ月で腐食が見られたが、本発明方法によるものは、図6に示すように、8ヶ月後も腐食は見られなかった。なお、図5、6のスケールはX(高さ)がそれぞれ20 μ m、5 μ mである。図6では拡大しても腐食が見当たらないことを意味している。

⑥水分放出量の測定

本発明方法により、ORPが+450mVの機能水を用いて1分間処理したガラス基板と、従来の通常酸処理によるガラス基板(比較例2)とについて、真空中加熱(真空度 10^{-4} Torr内で、温度上昇10℃/1分の割合で赤外線加熱)による水分放出量を測定した。測定結果を、図7に示す。なお、比較例2では、59.8℃より59.9℃までの発生水量で、H₂O分子量が 1.88×10^{11} 個/cm²であったのに対し、本発明方法によるものは、58.9℃より60.1.2℃までの発生水量で、H₂O分子量が 1.21×10^{11} であった。このように、本発明方法によるものの方が水分放出量が少なかった。その理由は、脱アルカリ処理の結果は、いずれの基板も同じであると思われるが、本発明方法によるものは、ゲル化を修正する酸化力により、ガラス骨格が補修されて、水分吸着能力が低いからであると思われる。*

*【0017】

【発明の効果】上述のように、請求項1の本発明方法によれば、研磨工程を経たガラス基板を、洗浄工程においてORPがプラスの機能水で所要時間処理するので、研磨工程で劣化されたガラスの骨格が修復されるとともに、ガラス基板の表面の硬度が向上し、その表面に付着される膜の配向性が向上し、耐食性能が改善される。従って、磁気記録用基板又は電子部品実装用基板として必要なガラス基板の腐食の防止及び耐衝撃強度の向上という最終的目的が達成され、磁気記録媒体や電子部品の品質向上が可能である。

【0018】請求項4の発明によれば、機能水による洗浄処理により、ガラス基板表面の微粒子が除去されてガラス基板の表面の平滑性が向上するので、その後の機能水による改質処理により硬化がさらに進行し、耐腐食性、耐衝撃強度及び付着膜の配向性が一層向上する。

【0019】請求項6の発明によれば、電解イオン水よりも安価で工業性に優れた煤質を用いて、基板表面の改質を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ガラス基板を機能水で処理した場合の表面粗度の変化を示すグラフ。

【図2】機能水処理の有無と表面硬度と表面からの深さの関係を示すグラフ。

【図3】各種基板の最表面の硬度比を示すグラフ。

【図4】機能水処理の有無とガラスの結合エネルギー変化と $\Delta\theta$ との関係を示すグラフ。

【図5】機能水処理をしないガラス基板(比較例1)の腐食テストの結果を示すグラフ。

【図6】本発明方法を適用された基板の腐食テストの結果を示すグラフ。

【図7】完成基板からの水分放出量テストの結果を示すグラフ。

【図8】研磨条件の違いと表面処理による表面粗さの違いを示すグラフ。

【図9】研磨条件の違いと表面から100nmにおける硬さの違いを示すグラフ。

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月27日(2001.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0016】次に、本発明の実施例を説明する。

【実施例1】

(1)ガラス基板

本実施例で用いたガラス基板は、表2に示した成分を有するイオン強化型強化ガラスである。

【表2】用いたガラス基板：イオン強化型強化ガラス

※	
ガラス基板の成分：	SiO ₂ 82.0 wt%
	Al ₂ O ₃ 3.0
	B ₂ O ₃ 1.0

Na ₂ O	9.0
K ₂ O	9.0
MgO	3.0
ZnO	12.0
TiO ₂	0.8
As ₂ O ₃	0.2
Sb ₂ O ₃	0.2

(2) 強化処理

上記イオン強化型強化ガラスを、次の条件の元で強化処理した。

加熱温度: 450℃

加熱時間: 8.5時間

強化深さ: 50μm

(3) 最終研磨工程

強化処理を施した上記ガラス基板を、pH10のコロイダルシリカを研磨材として用いて、最終研磨工程を行った。

(4) 機能水を用いた処理及び効果

* ①機能水処理による表面粗度の改良

最終研磨工程を経たガラス基板に対して、下記の表3に示す各種条件の元で、機能水を用いた洗浄処理により付着微粒子を除去し、純水で機能水を洗い流して、表面粗度の改良を行った。機能水製造装置の電極室に加えた添加剤は、ORP+側にはHCl、ORP-側にはNH₄OHを用いた。但し、pH8、ORP-400mVの場合は、何も加えない。空気中のCO₂ガス等によりpH8になる。

【表3】

ORP (mV)	pH	処理時間
- 370	9	1分
+ 400	6	"
+ 560	5	"
+ 680	4	"
+ 830	3	"
+ 1140	2	"

この表面粗度の改良のための機能水処理の結果は、図1に示すとおりである。表面粗度測定には、測定器「Tarristep」(商標)を用いた。上記ORPの範囲のいずれにおいても、処理なしの場合に比し、最大平均粗度が5〜7オングストロームと、極めて優良な値を示している。

②機能水処理によるアルカリ成分の除去

上記機能水処理による表面粗度の改良に続き、ORP800mV、pH4.5の機能水を用いて、1分間浸漬処理し、純水で洗浄した後、乾燥した。アルカリ成分の測定には、表面分析器「ESCA」(アルバックファイ社製)を用いた。図2にその測定結果を示す。図2には、比較のため、機能水処理をしないガラス基板の測定値も併せて示してある。図2から明らかなように、処理後のNa、Kの表面濃度が下がっている。

③機能水処理による表面硬度の改善

上記機能水処理によるアルカリ成分除去と同時に、上記機能水を用い、同時間浸漬処理して、表面硬度の改善を

行った。図3は、機能水処理の有無と基板の表面からの深さと硬度比との関係を示す。硬度比は、押込み法により測定した。図3は、ガラス基板(ジメチルシリケート)に機能水処理を行った場合の硬度を、同ガラス基板に機能水処理を行なわない場合の硬度及びNi-Pアルミ合金基板の硬度と対比的に示している。図3から分かるように、機能水処理により、研磨工程において生じた硬度の劣化が修復されている。表面から1μm以上内部では、ほぼバルク硬度となっており、本実験の場合は、研磨工程によりガラスのゲル層が1μm程度であることを示している。HDDにおけるトラック幅、浮上量の減少に伴い、媒体の表面強度が一層重要になってきている。GMRヘッドに要求される衝撃強度に耐えるには、最表面強度が重要である。この観点からも、機能水処理が有効であることが判る。

④機能水処理による磁性膜の配向性の向上

上記②及び③の処理を経たガラス基板に対して、ORP500mV、pH5の機能水を用いて、1分間浸漬処理

した。この処理により、強化処理及び研磨によりゲル化したガラスの骨格Si-Oの結合状態が、水の膨化力により回復し、安定なSiO₂に近付くため、付着膜の配向性を示す $\Delta\theta 50$ が小さくなり、結晶が揃う。すなわち、ガラスの骨格は、SiO₂がゲル化すると、結合エネルギーが大きくなり、SiO₂が結晶化すると、結合エネルギーが小さくなって、安定なSiO₂となる。図4は、機能水処理によるガラス（ジシロキレートガラス）の結合エネルギーの変化と $\Delta\theta 50$ との関係を示すグラフである。図4（a）（b）（c）のそれぞれの縦軸は光電子カウント数、横軸は結合エネルギーである。同図（a）は強化処理なし、機能水処理なしの基板の例を示し、K-Naイオン交換処理がないため、結合エネルギーの波が乱れない。（b）は強化処理あり、機能水処理なしの例。（c）は強化処理ありで機能水処理をした場合の例である。（b）は（a）よりも高エネルギー側に、（c）は（b）よりも低エネルギー側にシフトしていることが、認められる。すなわち、強化処理により乱されたSi-O骨格が機能水処理により修復され、磁性膜の下地膜として使用されるT₁膜の配向性 $\Delta\theta 50$ が小さくなり、結晶配向が明らかに向上される。この結果、磁性膜も配向し、SNが下がる、これは修復された表面とT₁膜が、ゲル層がなくなるので、原子レベルで隙間に結合するためである。

④耐腐食性

通常の酸処理による基板（比較例1）と本発明の処理方

法によるガラス基板との放置腐食テストの結果を、図5及び図6の図面代用AFM（原子間力顕微鏡）写真で示す。図5から、通常処理では、製造後1ヶ月で腐食が見られたが、本発明方法によるものは、図6に示すように、8ヶ月後も腐食は見られなかった。なお、図5、6のスケールXは測定領域、Z軸は高さである。図6では拡大しても腐食が見当たらないことを意味している。

⑤水分放出量の測定

本発明方法により、ORPが+450mVの機能水を用いて1分間処理したガラス基板と、従来の通常酸処理によるガラス基板（比較例2）とについて、真空中加熱（真空度10⁻⁵Torr内で、温度上昇10℃/1分の割合で赤外線加熱）による水分放出量を測定した。測定結果を、図7に示す。なお、比較例2では、59.8℃より59.9℃までの発生水量で、H₂O分子量が1.86×10¹⁸個/cm²であったのに対し、本発明方法によるものは、58.9℃より601.2℃までの発生水量で、H₂O分子量が1.21×10¹⁸であった。このように、本発明方法によるものの方が水分放出量が少なかった。その理由は、脱アルカリ処理の結果は、いずれの基板も同じであると思われるが、本発明方法によるものは、ゲル化を修正する膨化力により、ガラス骨格が補修されて、ガラス内部よりのアルカリ金属の移動が抑制されるので、水分吸着力が低いからであると思われる。